

⑤ Int. Cl.

C 07 c 15/08

B 01 d 15/08

G 01 n 31/08

C 07 c 7/12

C 08 f 27/00

⑥ 日本分類

13(9) F 2

13(7) B 625

113 F 21

16 C 1

16 C 151

26(3) F 11

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑩ 特許出願公告

昭49-21037

④ 公告 昭和49年(1974)5月29日

発明の数 1

(全5頁)

1

④ キシレン類とエチルベンゼンとを分離するための吸着剤

② 特 願 昭45-51883

② 出 願 昭45(1970)6月17日

⑦ 発 明 者 安永英二郎

横浜市神奈川区三つ沢下町29の
24

同 高坂亨

横浜市保土ケ谷区蓋台町94の2

⑦ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2の5の2

図面の簡単な説明

第1図～第7図は実施例の結果を示すグラフである。

発明の詳細な説明

本発明はキシレン類とエチルベンゼンとを分離するための吸着剤に関するものである。

粗製キシレン類はその製法によつてかなり相違するが、通常15～30%のエチルベンゼンを含んでいる。このエチルベンゼンは一般に蒸留によつてキシレン類から分離されている。ところでこの蒸留においては段数は数百段、環流比は50～200と云つたきわめて厳しい条件下で行なわれることを要し、ユーティリティー所要量が非常に多く、技術的に、かつまた経済的に有利な方法とは云えない。

またたとえばデキストランゲルまたはポリアクリルアミドゲルなどの有機高分子多孔質を分子篩として各種物質の分離に応用することは既に公知の事実である。しかしながら分子篩による分離は分子の大きさあるいは分子の形の相違を利用して分離を行なおうとするものである。従つて分子の大きさや形がほとんど同一のキシレン類とエチル

2

実験した結果、キシレン類とエチルベンゼンとの分離は不可能であつたと報告されている〔ジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス(Moore J. C. Journal of Polymer Science A1 4, 167 (1966))〕。

本発明の目的はキシレン類とエチルベンゼンとの分離を極めて簡便に行なうために使用される吸着剤を提供するにある。

すなわち本発明は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロメチル化物およびシアノメチル化物より選ばれた少くとも1種からなるキシレン類とエチルベンゼンとを分離するための吸着剤である。

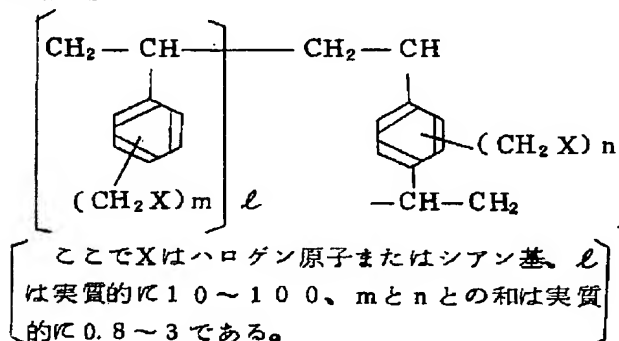
本発明の吸着剤はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体より得られるものであり、このスチレン-ジビニルベンゼン共重合体は、ラジカル重合を行なうために用いられているたとえば懸濁重合法、乳化重合法によつて得られたものである。さらにスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロメチル化物およびシアノメチル化物は上記のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体より通常の反応操作によつて容易に合成される。たとえば懸濁重合法によつて合成されたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体とクロルメチルエーテルとを無水塩化アルミニウムの存在下にて反応させることにより、あるいはホルムアルデヒド水溶液と塩化水素とを無水塩化アルミニウムの存在下にて反応させることによりスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のクロルメチル化物が得られる。またこのスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のクロルメチル化物と青化物として例えば青化カリウムとを反応させることによりスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のシアノメチル化物が合成される。

しかして本発明における吸着剤の原料のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体はスチレンモノ量に対し、1～10モル%の量のジビニルベンゼンを共重合させたものである。ジビニルベンゼ

3

ンの量がこの範囲より少いかまたは多い場合にはキシレン類とエチルベンゼンとを分離する能力が低下する。また製造し易いことよりハロメチル化物はクロロメチル化物が好ましい。

かくして得られたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロメチル化物およびシアノメチル化物の主成分は次の如き一般式で表わされるくり返し単位からなる高分子化合物であると推察される。すなわち



しかして l の値はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を合成する際のスチレンモノマーとジビニルベンゼンとのモル比により決定される。

また上記の式において $m+n$ の値はスチレン-ジビニルベンゼン共重合体をハロメチル化するとき、またはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロメチル化物をシアノ化するときの条件により決定される。これらのスチレン-ジビニルベンゼンのハロメチル化物および/またはシアノメチル化物を吸着剤として使用する時には出来る限り表面積の大きい形態、すなわち粉末として用いることを要するが、余り細かいものでは圧力降下が大きくなつて実際の操作上不利となるので粒子サイズが150~300メッシュのものが望ましい。

またこれを使用する様式は特に限定されないが、操作の簡便さからはいわゆる液体クロマトグラフィ的な様式を採用することが好ましい。たとえば、200~300メッシュに粉碎された本発明吸着剤を適当な大きさのカラムに常法に従つて充填し、ここへエチルベンゼンを含むキシレン類を注加したのち、適当な溶媒により各成分を吸着剤より分離溶出させるいわゆる固定床方式によつても、あるいはまた本発明吸着剤を循環させるいわゆる移動床方式によつても行ない得る。分離効率上から分離用カラムは出来る限り段数の多いものが望まれる。しかしながら段数の少ないカラムでもエチ

4

ルベンゼンを含むキシレン類を再循環させる事により分離効率を向上させる事が出来る。

本発明の吸着剤を使用する吸着分離の操作条件は特に限定されず極く一般の吸着分離における操作条件により行ないうるものである。

すなわち展開または溶離に使用される有機溶媒は(1)本発明の吸着剤、キシレン類およびエチルベンゼンに対して不活性であること、(2)キシレン類またはエチルベンゼンを溶解しうること、(3)水および/または無機酸を含有していないことなどの条件を満足するものでなければならない。上記の条件を満足する有機溶媒としては、たとえば石油エーテル、 n -ヘキサン、シクロヘキサン、アセトンなどの単独、あるいはこれらの混合物がある。特にアセトンと n -ヘキサンの混合物が良好な結果を与える。さらにこの場合にはアセトン/ n -ヘキサン=3/1~2/1の混合比(容積)のものが推奨される。操作温度は常温で十分であるが加温して行なうことも可能である。操作圧力は常圧で十分であるが、加圧、減圧にても行ない得る。

本発明を適用しうる粗製キシレン類はエチルベンゼンを含む o -、 m -、 p -キシレンの単独、もしくはこれらの混合物である。また粗製キシレン類に含有されるエチルベンゼンの含有量は特に限定されない。しかしながら、分離効率を向上させるためにはエチルベンゼンの含有量が低いことが好ましい。また本発明の吸着剤はキシレン類を不純物として含有するエチルベンゼンにも適用しうる。この場合にはキシレン類の含有量が低い方が好ましい。

本発明の吸着剤は合成品であるため、天然の無機吸着剤などに見られるような品質のむらがなく、均質かつ所望の品質のものが容易に得られることである。さらには本発明の吸着剤よりの被吸着物の脱着がきわめて容易であり、シリカ・アルミナあるいはゼオライトなど無機吸着剤を使用するとき必要とされるような厳しい条件下での再生操作がほとんど不必要である点において大なる利点を有する。さらにまた分離すべきキシレン類が溶出されたあとの分離カラムはそのまま反覆使用が可能である。従つて、操作の連続化も可能である。

以下に本発明の実施例を示すが本発明の遂行はこれら実施例に記載されている形式の分離操作のみに限定されるものではない。

5

実施例 1

通常の懸濁重合法によつて得られたスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(ジビニルベンゼン含量8%)をクロルメチル化して該共重合体のクロルメチル化物(以下ポリマーIと略称する)を得た。

このポリマーIの塩素含量の分析値は21.08%であり、理論値22.02%と良く一致し、ポリマーのスチレンに由来するベンゼン核1ケに対し、クロルメチル基がほぼ1ケ導入されていることが確認された。

また、このポリマーIの赤外線吸収スペクトルは1270、825及び670 cm^{-1} にそれぞれ吸収が認められ、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のクロルメチル化物であることを支持している。このようにして得られたポリマーIを粉碎したのち篩分けを行なつて170~200メッシュのものをを選びこれをアセトン-ヘキサン(容積比3:1)の混合溶媒中に一晚浸漬して吸着平衡に達せしめたのち、湿潤状態のまま底部にガラスウールを詰めた内径10mm、長さ800mm、コック栓つきガラス管に高さ600mmとなる迄充填して吸着塔を作つた。この吸着塔へエチルベンゼンとp-キシレンとの等量混合物300mgを加え、その液面が充填層表面にまで下降した時、アセトン-ヘキサンの混合溶媒200mlを吸着塔上部に設けたロートより滴下し、次いで塔下部のコックを調節して流出速度を1 $\text{g}/30\text{mm}$ とし、この流出液を0.5ml毎に分割採取して1フラクションとした。採取した流出液を各フラクション毎にガスクロマトグラフによつて定量分析し、第1図の如き結果を得た。

実施例 2

エチルベンゼン/p-キシレン=1/5の混合物100mgを注加した他は実施例1と同様に行なつた。第2図に結果を示す。

実施例 3

エチルベンゼン/m-キシレン=1/1の混合物300mgを注加した他は実施例1と同様に行なつた。第3図に結果を示す。

実施例 4

実施例1にて得られたポリマーIを青化カリウ

6

ムによりシアノ化しスチレン-ジビニルベンゼン共重合体のシアノメチル化物(ポリマーIIと略称する)を得た。このポリマーIIの窒素含量分析値は9.45%であり、理論値9.78%と良く一致しており、またこの赤外吸収スペクトルは2260 cm^{-1} に強い吸収が認められた。これらの事実はこのポリマーIIがスチレンに由来するベンゼン核1ケ当りにほぼ1ケのシアノメチル基を有する構造である事を支持している。このようにして得られたポリマーIIを粉碎して170~200メッシュのものをを選び、実施例1と同様に吸着塔に充填した。このポリマーIIの充填塔にエチルベンゼン/p-キシレンの等量混合物100mgを加え、実施例1と同様の操作でフラクションを得た。このフラクションを分析して第4図のような結果を得た。

実施例 5

実施例4で用いたのと同じ吸着塔を用い、かつエチルベンゼン/m-キシレンの等量混合物100mgを用いた他は実施例1と同様に行なつて第5図のような結果を得た。

実施例 6

実施例4で用いたのと同じ吸着塔を用い、かつエチルベンゼン/p-キシレン=1/5の混合物100mgを用いた他は実施例1と同様に行なつて第6図のような結果を得た。

実施例 7

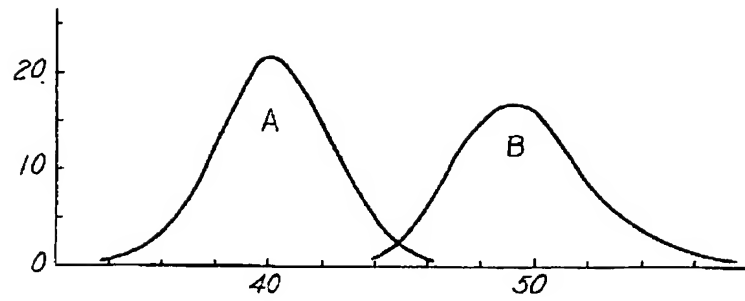
エチルベンゼン、p-キシレンおよびm-キシレンの等量混合物100mgを用いた他は実施例1と同様に行なつて第7図のような結果を得た。

なお第1図~第7図において縦軸は流出液中のキシレン類またはエチルベンゼンの含有量をmg/フラクションにて示し横軸は流出液量をmlにて示す。また曲線Aはエチルベンゼンの分布を、曲線Bはキシレン類の分布を示す。ただし第7図において曲線B-1はp-キシレンの分布を、曲線B-2はm-キシレンの分布をそれぞれ示す。

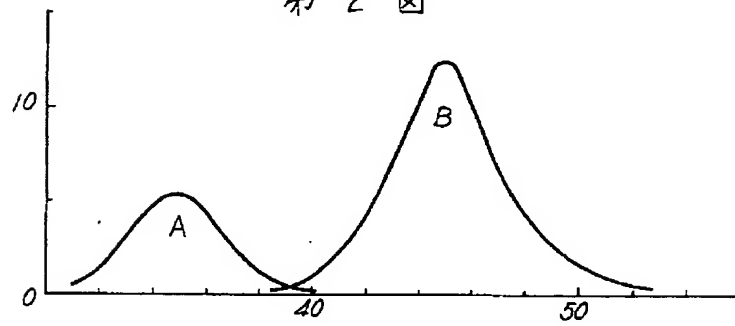
⑦特許請求の範囲

1 スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のハロメチル化物およびシアノメチル化物から選ばれた少なくとも1種からなるキシレン類とエチルベンゼンとを分離するための吸着剤。

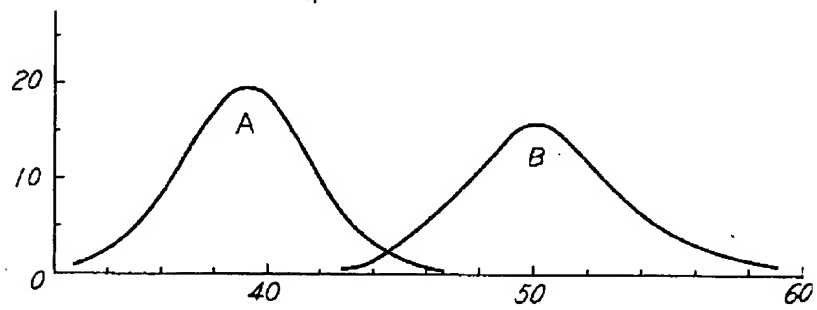
第1図



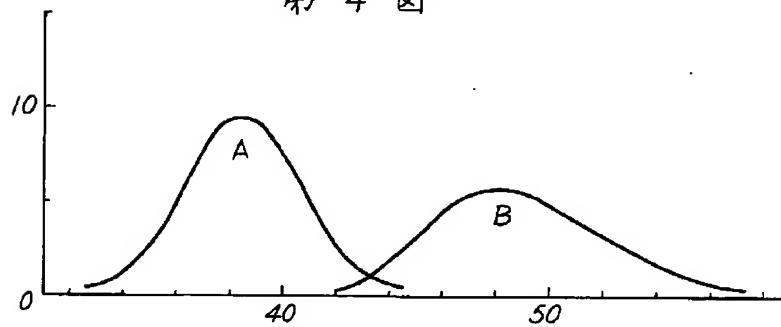
第2図



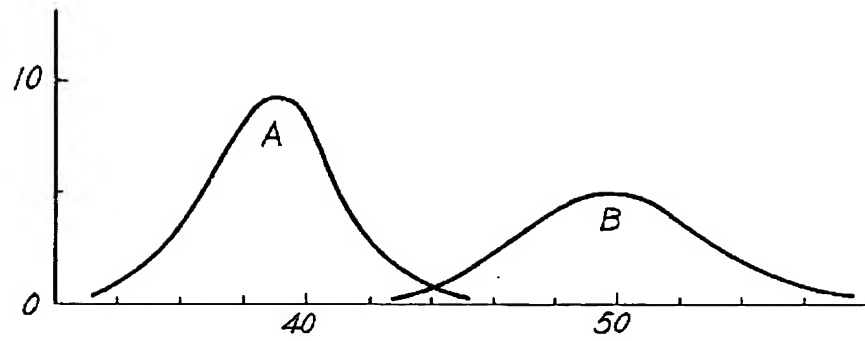
第3図



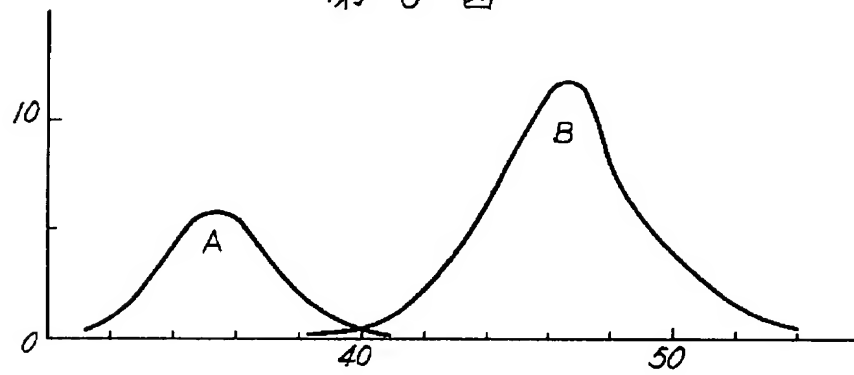
第4図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

